N° D'ORDRE :
212

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PHILIPPE GALMICHE
Ingénieur I. C. P.

1re THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CHLORURATION DES OXYDES MÉTALLIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 novembre 1947 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL..... *Président.*
A. CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du candidat : **GALMICHE.**

Prénom : **Philippe.**

Date de la soutenance : 27 novembre 1947

Numéro d'ordre : 220.

GALMICHE (Philippe). — Recherches sur la chloruration des oxydes métalliques. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 29 p., 13 figures.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 212.

GALMICHE (Philippe). — Recherches sur la chloruration des oxydes métalliques. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 29 p., 13 figures.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 212.

GALMICHE (Philippe). — Recherches sur la chloruration des oxydes métalliques. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 29 p., 13 figures.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 212.

GALMICHE (Philippe). — Recherches sur la chloruration des oxydes métalliques. *Paris,* Masson, 1948. In-8°, 29 p., 13 figures.

Thèse Ing.-Doct., 1947. N° 212.

N° D'ORDRE :
212

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

PHILIPPE GALMICHE
Ingénieur I. C. P.

1re THÈSE. — RECHERCHES SUR LA CHLORURATION DES OXYDES MÉTALLIQUES.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 27 novembre 1947 devant la Commission d'examen.

MM. HACKSPILL... ..... *Président.*
A. CHRÉTIEN..... } *Examinateurs.*
CHAMPETIER..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	T	Botanique.
G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	T	Minéralogie.
A. DENJOY	T	Théorie des fonctions.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT	T	Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	T	Géologie.
P. PASCAL	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	T	Chimie organique.
H. BÉGHIN	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
JOB	T	Chimie générale.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	T	Mécanique appliquée.
COMBES	T	Physiologie végétale.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.
PÉRES	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL	T	Chimie minérale.
LAUGIER	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE	T	Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	T	Hautes températures.
CHAZY	T	Mécanique analytique.
H. GAULT	T	Chimie appliquée.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT	T	Théories chimiques.
LANQUINE	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	T	Mathématiques générales.
CHATTON	T	Biologie maritime.
AUBEL	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART.		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL	T	Botanique.
CABANNES	T	Recherches physiques.
GRASSÉ	T	Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST		Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie.
WYART		Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER		Physiologie générale.
PIVETEAU		Géologie.
ROCARD	T	Physique.
H. CARTAN		Calcul différentiel.
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE		Chimie (P. C. B.).
LERAY		Mécanique théorique des fluides.
FAVART		Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN		Biologie animale (P. C. B.).
A CHRÉTIEN		Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH		Evolution des êtres organisés.
CHATELET	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
KASTLER		Physique.
BAUER	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE		Géologie (P. C. B).
GAUTHERET		Biologie Végétale (P. C. B.)
LUCAS		Physique.
MAX MORAND		Physique.
ARNULF		Optique appliquée.
A. THOMAS		Zoologie.
SOLEILLET		Physique.
FORTER		Mécanique expérimental des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
FROMAGEOT		Chimie biologique.
LAPORTE		Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... CH. MONIER

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ CHRÉTIEN

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris

A MES PARENTS

RECHERCHES SUR LA CHLORURATION DES OXYDES MÉTALLIQUES

Par Philippe GALMICHE
Ingénieur I. C. P.
Licencié ès sciences

AVANT-PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de M. André Chrétien, Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris.

Je tiens à exprimer à mon maître ma profonde gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a accepté de diriger et de suivre mes recherches et pour la sympathie qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens également à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée par une bourse d'ingénieur-docteur.

INTRODUCTION ET GÉNÉRALITÉS

La chloruration des oxydes donnant des chlorures facilement volatils présente une importance industrielle d'actualité qui va croissant en raison de ses rapports avec de nombreux problèmes, en particulier :

Fabrication des chlorures anhydres (pour passer éventuellement aux métaux).

Purification de certains oxydes métalliques ou minerais oxydés ; dans certains cas, possibilité de séparations analytiques.

Séparation des constituants de minerais complexes par volatilisation à l'état de chlorure soit de l'un des constituants, soit de leur ensemble, un fractionnement pouvant être réalisé en faisant varier la température de chloruration.

Nous avons étudié les réactions de chloruration directes par le chlore de quelques oxydes métalliques donnant des chlorures volatils à la température de chloruration ; un paragraphe spécial concerne la chloruration de l'oxyde ferrique par le chlore en présence de charbon.

Outre les multiples brevets se rapportant à la chloruration des oxydes, et mis à part les travaux anciens de Davy (1), Weber (2), Berthelot (3), Schulze (4), un certain nombre de travaux ont été effectués, qui consistent à observer la perte de poids de nacelles contenant les oxydes, chauffées à différentes températures dans un excès de chlore, en particulier : Kangrö et Flugge (5), Spitzin (6), Wasmuth (7), Kangrö et Jahn (8). Lebedew (9), Clews (10), ...

Les résultats sont presque toujours qualitatifs, incohérents et incertains, les conditions variant avec chaque auteur ; ainsi, par exemple, on lit dans le *Traité de Chimie Minérale* de Pascal (1933) cette phrase : « l'oxyde ferrique calciné dans un courant de chlore conduit au chlore ferrique ».

La chloruration d'un oxyde ne met en jeu, généralement, qu'un effet thermique faible, la réaction étant, selon les cas, légèrement exothermique ou légèrement endothermique.

Si le chlorure est volatil, le phénomène change d'allure en raison de l'intervention de la chaleur de sublimation du chlorure qui est relativement grande. L'effet thermique résultant peut devenir ainsi fortement négatif et la température à partir de laquelle la chloruration devient efficace peut varier beaucoup d'un oxyde à un autre.

Les chlorures métalliques sont oxydables directement à température plus ou moins élevée.

Pratiquement, les deux réactions inverses, chloruration de l'oxyde et oxydation du chlorure, conduisent à un équilibre qui peut être représenté par le schéma (M étant un métal bivalent) :

$$MO + Cl_2 \rightleftarrows \underset{\text{vapeur}}{MCl_2} + 1/2O_2 - Q \text{ cal.}$$

Nous avons réalisé une technique permettant de déterminer les conditions d'action du chlore à chaque température :

fraction maxima de chlore utilisé (poids d'oxyde transformable en chlorure par une quantité donnée de chlore),

composition des gaz au contact de l'oxyde et composition des gaz résiduels après condensation du chlorure,

conditions dans lesquelles se manifeste le caractère réversible de la réaction,

allure cinétique de la réaction, c'est-à-dire vitesse avec laquelle tend à s'établir l'équilibre.

La composition des gaz à l'équilibre permet de déduire la cons-

tante d'action de masse et, par suite, la chaleur de réaction. Si cette constante est connue à deux températures au moins, l'équilibre est bien déterminé même en dehors du domaine expérimental utilisé, par la courbe : $\text{Log } K = f\left(\frac{1}{T}\right)$, qui est voisine d'une droite.

Les oxydes considérés sont : Fe_2O_3, WO_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2.

Principe de la méthode

Une série de mesures est faite à chaque température choisie, pour différentes vitesses de passage du chlore ; on trace la courbe représentative des résultats pour chaque pression partielle. La valeur à l'origine, déterminée par extrapolation, correspond à l'équilibre.

C'est une application de la méthode dynamique de Jellinek (11).

La réaction inverse de la chloruration-oxydation du chlorure vapeur est exothermique et, par suite, favorisée par un abaissement de température. Elle peut apparaître au refroidissement des gaz, mais seulement si la vitesse de passage est suffisamment faible et la température de chloruration suffisamment élevée. Si l'oxydation du chlorure vapeur n'intervient pas, la teneur en oxygène des gaz sortants, que détermine une analyse, peut être déduite de la perte de poids de l'oxyde. Il en est de même pour le chlorure formé. Si la réaction intervient sensiblement, l'analyse du gaz indique des teneurs en oxygène inférieures aux teneurs calculées.

Conduite d'une expérience. — Les conditions d'oxydation du chlorure vapeur sont ainsi déterminées :

Du chlore passe en quantité connue sur un excès d'oxyde à température donnée avec un débit fixé. La chloruration de l'oxyde entraîne une perte de poids. La perte de poids (p g.), le volume du chlore admis sur l'oxyde ($V\,cm^3$), et l'analyse des gaz sortants, de volume V_1, permettent de déterminer toutes les données utiles.

L'oxyde est placé dans une nacelle qui est pesée avant et après la chloruration.

Soit, par exemple, le cas de l'oxyde ferrique dont la chloruration produit uniquement du chlorure ferrique et de l'oxygène, la réaction pouvant s'écrire à partir de 700° environ :

$$2Fe_2O_3 + 6Cl_2 = 4FeCl_3\,(\text{vap.}) + 3O_2 - Q\,\text{cal.}$$

320 g. 134,4 l 89,6 l 67,2 L

Les volumes respectifs d'oxygène et de chlorure ferrique vapeur formés par chloruration se déduisent de la réaction :

$$vO_2 = 67{,}2 \cdot \frac{p}{320} = 0{,}28\,p \ldots \qquad vFeCl_3 = 89{,}6 \cdot \frac{p}{320} = 0{,}28\,p$$

Les données utiles sont :

a) pressions partielles des gaz au contact de l'oxyde ; elles sont exprimées par les rapports du volume gazeux au volume total du gaz sortant :

$$O_2\ o/o = \frac{vO_2}{Vr}$$

(V*r* : volume des gaz résultant de l'envoi sur l'oxyde d'une quantité de chlore V).

$$FeCl_3\ o/o = \frac{vFeCl_3}{Vr}\ (4/3\ O_2\ o/o)$$

$$Cl_2\ o/o = 100 - (O_2\ o/o + FeCl_3\ o/o).$$

b) coefficient d'utilisation du chlore :

$$R\ o/o = 100.\ \frac{p}{232}\ .\ \frac{134{,}4}{v} = 42.\ \frac{p}{v}\ .$$

c) concentration de l'oxygène dans les gaz de sortie quand l'oxydation du chlorure n'intervient pas :

$$O_2\ o/o = \frac{O_2\ o/o}{100 - FeCl_3\ o/o}\ .$$

Technique. — Le dispositif adopté est tout en pyrex, tube laboratoire en verre de silice, avec rodage à chaque extrémité. La figure 1 le représente schématiquement.

I. — La source est une bombe de chlore électrolytique. Le gaz est tout d'abord desséché sur l'acide sulfurique, puis sur le fer (*a*) Hackspill (12). Il est ensuite purifié par liquéfaction et évaporation fractionnée dans un piège refroidi à — 75° environ (alcool et air liquide), les portions de tête et de queue étant éliminées par la canalisation (*c*). Le gaz contient de l'oxygène jusqu'à 3 o/o au début d'emploi de la bombe. On fait une réserve de chlore liquide pur qui alimente le tube laboratoire par évaporation. Le débit est modifié à volonté par la vitesse d'évaporation. La température ambiante varie à volonté par simple déplacement du vase de réfrigération Dewar dans un sens ou dans l'autre, où un faible chauffage électrique est utilisé (*d*).

Un débitmètre spécial à capillaire (2), branche de lecture en spirale à pas croissant vers le haut, permet une grande sensibilité dans un domaine très étendu (1 à 1 000 cm³/min.) pour un faible encombrement.

Ce réglage de la vitesse par « évaporation dirigée » est très sensible et très régulier ; il est recommandable pour tous les gaz corrosifs qui prohibent pratiquement l'emploi d'un manodétendeur. Un ballon (*d*) de 500 cm³ forme capacité-tampon.

Les robinets et rodages de l'appareil sont lubrifiés par l'acide sulfurique ; le mercure des divers manomètres de sûreté est protégé par une couche d'acide sulfurique.

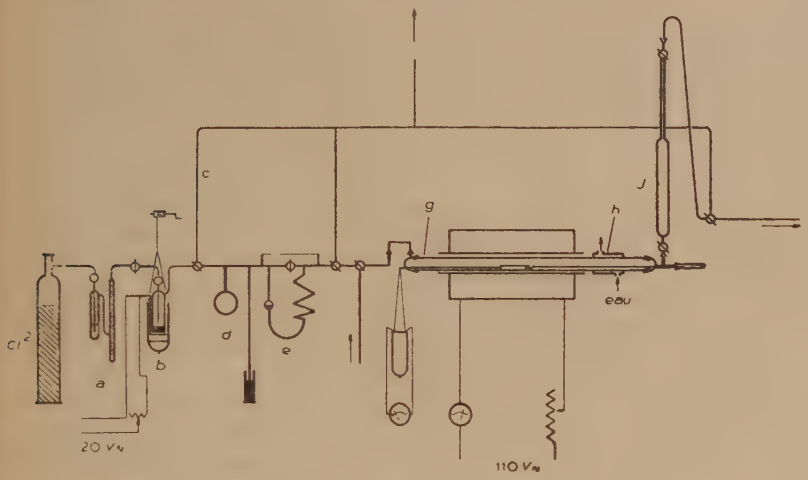

Fig. 1.

II. — La température limite atteinte dans nos expériences est 1 000° ; on utilise un four à enroulement de nichrome, de grande inertie calorique ; le réglage de la température est effectué au moyen de rhéostats.

La température est repérée au moyen d'un couple platine-platine-rhodium étalonné aux points de solidification de l'aluminium, du chlorure de sodium et de l'argent ; ce couple est placé dans une gaine de silice vitreuse à l'intérieur du tube laboratoire contre la nacelle de réaction qu'il maintient.

III. — La quantité de chlore envoyée sur l'oxyde est déterminée comme suit : on recueille à la sortie un mélange de chlore et d'oxygène de volume V_1, après condensation du chlorure, le volume du chlore envoyé sur l'oxyde est :

$$V = V_1 + v - v_0$$

(v volume de chlore fixé comme chlorure ; v_0 volume d'oxygène libéré), mais :

$$v = 2v_0 \qquad \text{donc} \qquad V = V_1 + v_0.$$

Si v_c est le volume de chlorure-vapeur formé, le volume gazeux total produit par la réaction est :

$$V_r = V_1 + v_c.$$

Une expérience correcte ne doit mettre en présence de l'oxyde que le volume de chlore correspondant au volume de sortie V_1 ; il importe d'être maître du temps de contact entre chlore et oxyde. L'oxyde est placé dans une nacelle de section demi-circulaire (dimensions 50/20/10 mm.) très légèrement inférieure à celle du tube laboratoire ; cette nacelle peut être ouverte ou fermée à volonté de l'extérieur par un couvercle plat rodé qui glisse sur elle ; la manœuvre est commandée facilement. Nacelle et couvercle sont en verre de silice.

Marche d'une expérience. — La nacelle contenant l'oxyde étant obturée, le four est porté à la température désirée ; on envoie un courant d'azote sec privé d'oxygène, puis le chlore jusqu'à purge complète. La réaction est déclenchée par deux manœuvres simultanées : glissement du couvercle rodé, ce qui met l'oxyde en présence du chlore, et admission du gaz dans un gazomètre mesureur. Quand le volume voulu de gaz est recueilli, on réalise les opérations inverses. La nacelle est tarée avant et après l'expérience.

Les gaz de sortie sont admis pour analyse, après condensation du produit de chloruration (à la sortie du four le tube laboratoire est garni d'un manchon d'eau (*h*)) dans une burette contenant une solution de soude (*j*) ; cette burette est branchée sur le tube laboratoire par un bon rodage ; le chlore est absorbé et l'oxygène reste.

Gazomètre mesureur (fig. 2). — Il réalise la réception d'un volume gazeux donné (chlore et oxygène) sous sa pression de sortie qui est celle de l'atmosphère.

Le gaz est recueilli sur un liquide qui ne le dissout pas (acide sulfurique ici) contenu dans un récipient de volume jaugé entre deux repères (r_1 et r_2, 1 312 cm^3) ; la surpression due au gaz est automatiquement compensée par une dépression donnée par une trompe à eau.

Le gaz passé dans le mesureur agit sur le mercure d'un petit manomètre en U circuité avec un relai électrique qui commande un petit moteur à champ tournant. Ce moteur ouvre le robinet qui relie la dépression (D) à un réservoir intermédiaire R. La course du robinet est limitée par un butoir. Lorsque la compensation est réalisée, un ressort ramène le robinet dans la position de fermeture.

La compensation dure autant que l'arrivée du gaz.

En soulevant ou enfonçant la tige de contact, on peut modifier légèrement la pression d'admission du gaz.

La sensibilité de l'appareil est très élevée à toutes vitesses d'arrivée des gaz (1/10 mm. de mercure).

Remarque. — Cet appareil peut être utilisé au laboratoire pour diverses questions courantes (étalonnage des débitmètres ; mesure du volume dégagé ou absorbé par une réaction à pression constante).

L'appareil est toujours prêt à se mettre en route automatiquement sous l'action d'un dégagement gazeux, la durée de la compensation étant celle de l'arrivée du gaz. Après la mesure, le gazomètre se recharge par gravité. Il suffit de mettre le réservoir (R) en communication avec l'atmosphère.

Le dispositif est clos, tout en pyrex ; il permet d'utiliser sans difficulté l'acide sulfurique, liquide manométrique habituel du chlore.

Tous les volumes sont ramenés en volumes normaux pour le calcul à partir de l'équation de réaction.

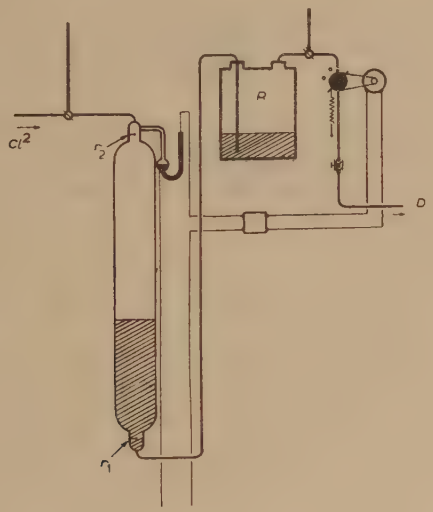

Fig. 2.

Purification des produits utilisés. — Les oxydes utilisés sont préparés spécialement avec une purification finale qui élimine toutes traces d'impuretés facilement chlorurables : chauffage dans un lent courant de chlore à des températures variant de 800° à 1 000° selon les cas.

Ce traitement a une importance particulière pour l'étude des oxydes très difficilement chlorurables. La présence de telles impuretés explique les divergences entre les nombres indiqués pour la température de début de réaction dans la bibliographie.

La quantité d'oxyde contenue dans la nacelle est, en général, de 5 g.

CHAPITRE PREMIER

ACTION DU CHLORE SUR L'OXYDE FERRIQUE (1)

L'oxyde ferrique présente un intérêt particulier car l'élément Fe_{III} est présent dans de nombreux minerais pour lesquels la chloruration peut être une solution avantageuse d'enrichissement ou d'extraction.

Différents auteurs ont étudié qualitativement la réaction : Kangrö et Flugge (5) qui proposent la chloruration pour obtenir du fer sans charbon, Roth (13), Spitzin (6), Wasmuth (7), Lebedew (9), Moyano et del Fresno (14).

Certains ont calculé par la thermodynamique la chaleur de réaction ; celle-ci est liée à diverses constantes qui ne sont pas toutes connues avec précision, en particulier la chaleur de dédoublement de la molécule Fe_2Cl_6. Les nombres obtenus sont très différents suivant les auteurs.

Nous avons étudié expérimentalement la réaction entre 700° et 1 000° dans un domaine de vitesse de passage du chlore étendu jusqu'à 250 cm^3/minute.

Nature de la réaction. — L'action du chlore sur l'oxyde ferrique produit seulement du chlorure ferrique et de l'oxygène. Un oxychlorure n'apparaît pas. Nous l'avons vérifié. L'oxygène présent dans le gaz de sortie correspond, en effet, quantitativement, à la perte de poids de l'oxyde quand la réaction inverse de la chloruration n'intervient pas.

Le domaine de température considéré exclut les perturbations possibles : condensation en une molécule double du chlorure ferrique qui intervient au-dessous de 700° (von Meyer (15)) — pyrolyse de ce corps avec dégagement de chlore ; cette dernière réaction n'apparaît pas avant 1 100° et en atmosphère statique seulement — dissociation de l'oxyde ferrique.

La réaction peut donc être écrite ici :

$$2Fe_2O_3 + 6Cl_2 \rightarrow 4FeCl_3 + 3O_2 - Q \text{ cal.}$$

les pressions partielles à l'équilibre sont reliées par la formule :

$$\frac{p(FeCl_3)_4 \; p(O_2)_3}{p(Cl_2)_6} = Kp.$$

---

(1) Publication : André Chrétien et Philippe Galmiche. Données quantitatives sur l'action mutuelle du chlore et de l'oxyde ferrique. *C. R.*, 223, 1946, p. 802.

L'oxyde ferrique est obtenu par chauffage prolongé du nitrate ferrique R. P à 400° suivi d'un traitement par le chlore à 800° pour purification.

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants :

TABLEAU I

Température (t)	Vitesse du chlore en cm³/m.	Oxyde chloruré g./litre Cl_2	Chlore utilisé vol. o/o	$FeCl_3$ dans les gaz vol. o/o
1 000°	10	0,738	31,0	19,8
	18	0,717	30,0	19,1
	35	0,700	29,5	18,7
	50	0,673	28,2	17,9
	70	0,618	26,0	16,6
	99	0,582	24,5	15,6
	150	0,483	20,2	13,4
	230	0,398	16,8	10,9
900°	8	0,438	18,5	12,0
	14	0,438	18,5	12,0
	18	0,430	18,1	11,8
	30	0,411	17,2	11,2
	45	0,386	16,3	10,6
	58	0,370	15,5	10,2
	70	0,351	14,7	9,7
	140	0,274	11,5	7,6
	195	0,225	9,5	6,2
800°	5	0,227	9,6	6,25
	16	0,220	9,25	6,0
	23	0,216	9,0	5,9
	34	0,205	8,6	5,7
	45	0,193	8,0	5,3
	58	0,172	7,2	4,7
	80	0,164	6,9	4,5
	120	0,132	5,5	3,6
	153	0,101	4,2	2,8
	250	0,076	3,2	2,1
700°	10	0,078	3,3	2,2
	14	0,074	3,1	2,1
	22	0,068	2,9	1,9
	28	0,068	2,9	1,90
	42	0,059	2,5	1,65
	56	0,050	2,1	1,40
	135	0,045	1,9	1,25
	200	0,039	1,65	1,1

Le tableau I indique à 700°, 800°, 900° et 1 000° toutes les données utiles pour différentes vitesses du chlore : quantité d'oxyde chloruré

par litre de chlore, coefficient d'utilisation du chlore admis sur l'oxyde, teneur du gaz sortant en chlorure ferrique.

A chacune de ces données correspond une famille de courbes isothermes.

Voici par exemple ces isothermes pour le coefficient d'utilisation de chlore (fig. 3).

Pour une même vitesse, le coefficient d'utilisation du chlore augmente avec la température.

Les données pour l'équilibre correspondent à une vitesse nulle : E par exemple à 1 000°.

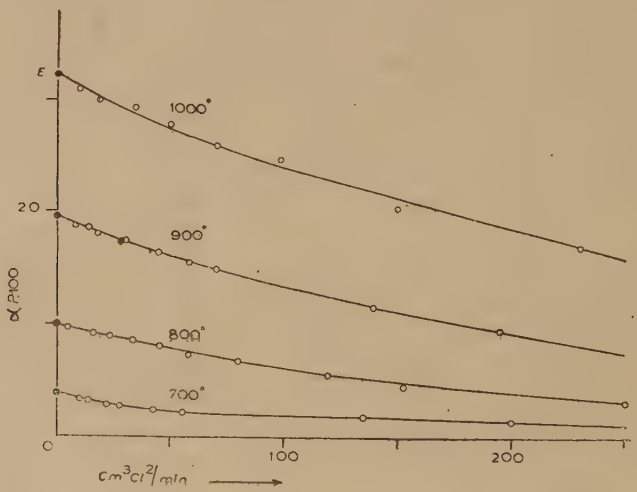

Fig. 3.

TABLEAU II

Équilibre.

$t°$	Oxyde chloruré g. par litre	Chlore utilisé vol. o/o	Compos. des gaz en vol. o/o			Kp
			O_2	$FeCl_3$	Cl_2	
700°	0,090	3,8	1,9	2,5	95,6	4.10^{-12}
800°	0,235	9,8	4,85	6,5	88,65	4.10^{-9}
900°	0,465	19,6	9,4	12,5	78,1	1.10^{-6}
1 000°	0,77	32,4	15,4	20,5	64,1	1.10^{-4}
1 100°	0,12	47	21,8	29	49,2	$5\ 10^{-3}$

TABLEAU III

$t°$	Vitesse du chlore cm^3 par minute	Oxygène dans les gaz sortants volume o/o	
		Calculé	Observé
900°	8	10,2	9,5
	14	10,2	10
	18	10	9,5
	30	9,4	9,7
	45	8,8	9,0
	58	8,4	8,7
	70	7,9	8,2
1 000°	10	18,25	15
	18	17,7	15,5
	35	17,3	16
	50	16,3	15,2
	70	15	14,2
	99	13,9	11,9
	150	11,6	

Le tableau II indique toutes les données correspondant à l'équilibre.

Remarque. — L'allure des courbes à vitesse variable indique que l'équilibre tend à s'établir rapidement; ainsi, la pression partielle du chlorure ferrique ne baisse que de moitié si la vitesse du chlore varie de 10 à 200 cm^3/min. et si le temps de contact est vingt fois plus faible. Ce fait se traduit par l'attaque profonde des premières parties d'oxyde rencontrées par le chlore aux faibles vitesses contrastant avec l'attaque très faible au delà. On a donc avantage, industriellement, pour augmenter le « rendement horaire » de la chloruration, à envoyer le chlore à une vitesse élevée et à le « recycler » après condensation du chlorure. Les catalyseurs sont sans intérêt. On voit immédiatement l'importance fondamentale de la température de chloruration sur le rendement de l'opération; le coefficient d'utilisation du chlore variant rapidement avec la température.

Le diagramme de la figure 4 rassemble les trois courbes d'équilibre qui traduisent respectivement, en fonction de la température, la variation de la pression partielle du chlore, celle du chlorure ferrique et celle de l'oxygène.

La variation de Log Kp en fonction de $\frac{1}{T}$ est sensiblement linéaire (fig. 5). Les extrapolations sont donc sûres. Les valeurs pour 1 100° déterminées ainsi se placent bien sur les courbes (fig. 4).

La chaleur de chloruration est déduite des constantes d'équilibre aux différentes températures. On trouve comme valeur moyenne entre 700° et 1 000°, — 135 calories, d'après l'équation : $\text{Log } K_T - \text{Log } K_T I = QR\left(\frac{1}{T} - \frac{I}{T}\right)$. Cette valeur est proche de celle indiquée par Fischer (16) : — 139 calories, mais très éloignée de celle indiquée par Kangrö et Flugge (5) : — 85 calories.

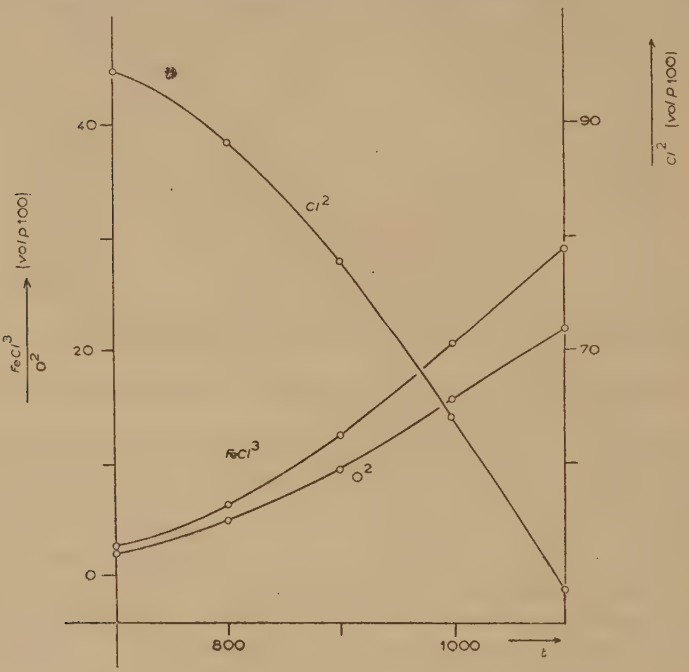

Fig. 4.

Si l'on compare les nombres trouvés pour la teneur en oxygène dans les gaz sortants aux nombres déduits des pertes de poids de l'oxyde, on peut distinguer deux allures pour la réaction, suivant que les nombres donnés par les deux déterminations coïncident pratiquement ou diffèrent (Tableau III).

Les nombres coïncident à toute température si la vitesse de passage du gaz est grande. Il s'ensuit que la réaction de chloruration de l'oxyde est complète dans ces conditions.

Les nombres diffèrent à 900° et à 1 000° si la vitesse de passage des gaz est suffisamment faible, inférieure respectivement à 70 et 150 cm^3/min. La teneur en oxygène dans les gaz sortants est inférieure à celle qui correspondrait à la perte de poids de l'oxyde. L'oxygène manquant a été consommé pour une oxydation du chlo-

rure formé. On observe, en effet, un dépôt d'oxyde à la sortie du four sur le tube laboratoire.

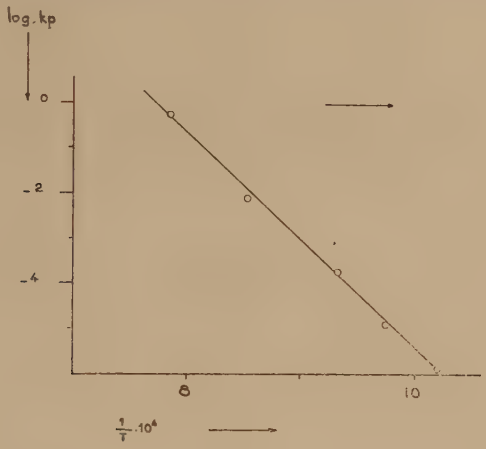

Fig. 5.

La figure 6 met en évidence pour 1 000° les deux allures possibles de la réaction.

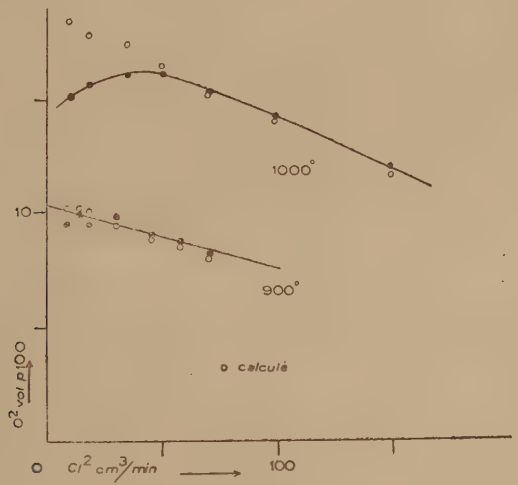

Fig. 6.

La réaction de chloruration de l'oxyde ferrique est donc limitée par la réaction inverse d'oxydation du chlorure à 900° et à 1 000° si la vitesse du passage du gaz est suffisamment réduite.

Il s'ensuit que l'oxydation du chlorure est plus lente que la chloruration de l'oxyde.

CHAPITRE II

ACTION DU CHLORE SUR L'OXYDE FERRIQUE EN PRÉSENCE DU CHARBON

La présence de charbon facilite beaucoup l'attaque des oxydes métalliques par le chlore. Elle abaisse la température de début de réaction et en accélère la marche, surtout s'il s'agit de l'attaque d'oxyde donnant des chlorures facilement volatils.

Le cas le plus important est celui de la chloruration de l'alumine (réaction d'Oerstedt), c'est le seul qui semble avoir été étudié expérimentalement d'une manière assez approfondie.

La chloruration de l'oxyde ferrique en présence de charbon présente un intérêt considérable par ses applications possibles. Différents auteurs l'ont étudiée en même temps que la chloruration par le chlore seul et dans les mêmes conditions.

Ici encore, les résultats indiqués sont très incohérents ; ainsi les nombres indiqués pour la température de début de réaction vont de 200° (Pamfilow) (17) à 400°, R. Wasmuth (7). Suivant les mêmes auteurs, le pourcentage d'acide chloruré atteint respectivement 23 à 240°, et 6,2 à 500°, alors qu'il s'élèverait à 92 à 400° suivant Spitzin (6). Voir encore Wescott (18), et Lebedew (9).

Des essais préliminaires nous ont montré que la réaction est très exothermique et peut se produire à des températures très inférieures à celles indiquées antérieurement. Nous avons tenté de déterminer la nature de la réaction.

Méthode et technique utilisées. — On suit l'élévation de température indiquée par deux couples thermo-électriques, placés l'un à l'intérieur du mélange oxyde ferrique-charbon traversé par un courant de chlore, l'autre à l'extérieur. Les deux couples, protégés par des gaines de verre pyrex, sont dans un four dont l'élévation de température est sensiblement linéaire ; on utilise pour cela un petit four calorifugé en série avec le four principal voisin, qui chauffe un dilatomètre contacteur à mercure ; le contact y est assuré par une tige métallique solidaire d'un mouvement d'horlogerie qui l'élève uniformément. Ce dispositif utilisé d'abord au laboratoire de M. Chaudron est devenu classique : Vallet (19), Olmer (20), Lombard (24). La température de début de réaction est indiquée par la séparation des courbes d'échauffement des deux couples.

On utilise l'appareil décrit précédemment avec addition d'une dérivation sur la burette pour servir de by-pass (fig. 7).

Le mélange intime et en quantité connue de charbon et d'oxyde ferrique bien pulvérisés est placé dans le tube laboratoire, entre deux tampons de verre pyrex maintenus par des pointes Vigreux. On envoie un courant de chlore à vitesse connue et on met en route le système assurant un échauffement linéaire. Les gaz sortants passent par la burette. Après amorçage de la réaction, révélé par la courbe température-temps, et purge (5 à 20 minutes suivant la vitesse de passage du chlore) la burette est isolée du circuit au moyen du by-pass.

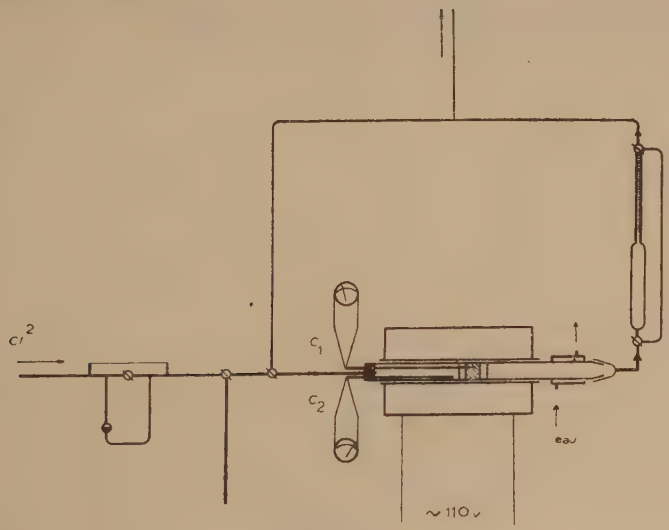

Fig. 7.

Résultats. — La température maxima atteinte est ici 350°. Les courbes températures-temps données par les deux couples sont sensiblement superposées en l'absence du mélange oxyde ferrique-charbon ou avec un seul de ces deux corps.

Cependant l'envoi du chlore sur du charbon seul entraîne un léger décalage temporaire au début de l'échauffement en faveur du couple qui y est plongé (absorption de chlore par le charbon) ; ce décalage initial se retrouve avec le mélange charbon-oxyde ferrique.

Le mélange mis en œuvre contient 3 g. d'oxyde ferrique et 0,35 g. de charbon, soit sensiblement : $2Fe_2O_3 + 3C$.

Les courbes d'échauffement se séparent nettement par l'élévation brusque de température de la masse en réaction après 25 minutes

environ pour la vitesse d'échauffement utilisée (280° à l'heure). On voit le spot du galvanomètre correspondant se déplacer rapidement sur l'échelle, ce qui indique le départ d'une réaction fortement exothermique (point A, fig. 8).

Aussi longtemps que la chloruration se poursuit, la température du mélange d'oxyde reste très supérieure à celle du four ; puis la réaction une fois terminée, les températures des deux couples tendent à nouveau progressivement vers les mêmes valeurs.

Avec l'oxyde ferrique de la pyrolyse du nitrate à 400° non calciné, la réaction s'amorce vers 125° ; la température du mélange s'élève alors jusqu'à 300° environ plus ou moins rapidement suivant la vitesse de passage du chlore. Un grand excès de charbon accélère la réaction qui est toujours très rapide. Le chlore est absorbé presque complètement si la vitesse de passage est suffisamment faible, infé-

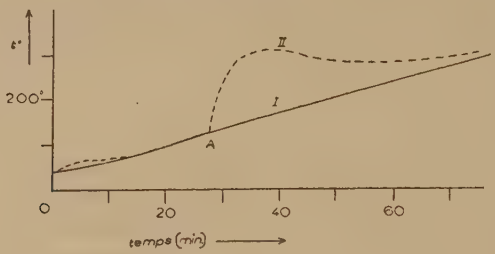

Fig. 8.

rieure à 10-20 cm³/min. Le sublimé de chlorure ferrique apparaît toujours après le début de la réaction. Un excès de charbon accentue cet écart ainsi que la diminution de la vitesse de passage du chlore. Le chlorure se dépose dans la partie froide du tube sous forme de cristaux tabulaires très bien formés, plus ou moins « nourris » selon la place où ils se déposent. Si la chloruration n'est pas terminée, le chlorure reste absorbé en partie sur l'excès de charbon. Avec l'oxyde ferrique préparé par voie humide et séché à 100°, la température de début de réaction est légèrement abaissée (110° au lieu de 250°). Il semble que cette température puisse être considérée comme une limite inférieure.

D'après cela, les divergences entre les températures de début de réaction indiquées par les différents auteurs sont imputables, avant tout, à une calcination initiale plus ou moins prolongée de l'oxyde utilisé. Mais une autre cause d'erreur intervient aussi : l'observation défectueuse du début de la réaction par l'apparition du sublimé.

Avec de l'oxyde ferrique de pyrolyse du nitrate mais calciné une heure à 1 000°, la réaction ne débute que vers 350° au lieu de 125°

(oxyde non calciné). La séparation des courbes d'échauffement est moins brusque que dans les cas précédents, mais reste cependant très nette (fig. 9).

Avec de l'oxyde calciné une heure à 800°, la réaction débute vers 225°.

En résumé, l'addition de charbon à l'oxyde ferrique change le signe thermique de la chloruration et la rend totale.

Rôle du carbone dans la chloruration. — Ce problème n'a été recherché systématiquement jusqu'alors que dans le cas de l'alumine. Les hypothèses envisagées diffèrent : action catalytique (Stover (21)), action chimique primaire, formation initiale de CO

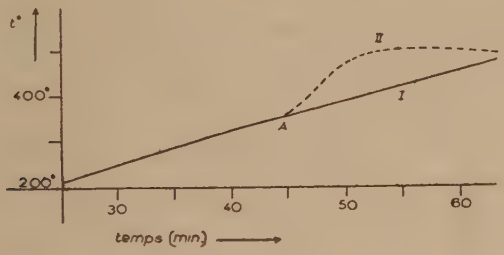

Fig. 9.

(Treadwell (22)), ou de CO_2 (Fisher (16)), action indirecte (Spitzin (6)). La chloruration débute ici, à plus haute température, ce qui complique l'étude, différentes réactions pouvant intervenir.

Le problème est plus simple à étudier avec l'oxyde ferrique qui est chloruré beaucoup plus facilement que l'alumine.

Nous l'avons étudié par l'analyse des gaz produits dans différentes conditions (proportion de chlore et vitesse de passage du chlore).

Le chlore absorbé par une solution de soude et de sulfite de sodium est dosé par la méthode au sulfocyanure. Le résidu non assimilable par la soude (oxygène et anhydride carbonique), est obtenu dans un essai séparé effectué dans des conditions identiques. L'anhydride carbonique est donné par différence.

Le résidu gazeux non absorbé par la soude est analysé en séparant successivement l'oxygène par la triacétyoxhydroquinone en milieu alcalin, puis l'oxyde de carbone par le chlorure cuivreux ammoniacal. Ces réactifs sont versés dans la burette au moyen du rodage supérieur servant d'entonnoir, les lectures de volumes absorbés se faisant directement sur la partie graduée.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant (tableau IV) :

Ce tableau montre que l'oxygène est pratiquement absent dans les gaz sortants.

La présence d'azote, en très faible quantité, lui aussi, mais toujours nettement supérieure à celle de l'oxygène est due à un dégazage partiel du charbon pendant l'échauffement.

TABLEAU IV

Réaction oxyde ferrique-chlore-carbone.

Rapport Fe_2O_3/C	Vitesse du Cl cm³/min.	Composition des gaz sortants (v. o/o)					Rapport CO_2/CO
		Cl_2	CO_2	CO	O_2	N_2	
8,5	5	10,2	84,5	5,1	0,05	0,2	16,5
»	10	11,5	81,9	6,3	0,1	0,25	13
»	25	27,5	68,1	4	0,1	0,3	17
»	30	22	73,2	4,5	0,075	0,2	16,25
»	50	23,25	68,6	5,3	0,2	0,7	13
»	60	35	57,7	7	0,075	0,2	8,2
»	60	54,25	40,75	4,6	0,1	0,3	8,9
»	100	47,1	44,8	7,9	0,05	0,2	5,5
»	100	45,5	48,5	5,6	0,10	0,25	8,7
»	125	72,5	23,8	3,4	0,071	0,25	7
»	150	79	18,1	2,5	0,1	0,3	7,25
3	50	56,75	41	2	0,1	0,25	20,25
2	50	31	64,7	3,9	0,1	0,3	16,5
2	50	19,5	74,7	5,5	0,075	0,2	13,5
1	50	24	72	3,75	0,075	0,2	19,25

On s'en est rendu compte par des essais sans oxyde : passage du chlore sur du carbone. Les gaz sortants renferment des traces d'oxygène et d'azote en proportions comparables à celles des expériences avec oxyde.

La présence constante de gaz carbonique et d'oxyde de carbone en proportions dominantes n'est pas compatible avec une action purement catalytique du carbone.

Cette observation se conjugue avec l'inversion du signe thermique de la réaction pour montrer que le carbone intervient chimiquement. Cette intervention peut, en principe, être de deux sortes : action directe sur l'oxyde préalablement à la chloruration, ou action ultérieure par fixation de l'oxygène libéré.

Une action secondaire du carbone n'est pas compatible avec les faits : dans le domaine de température considéré, les mélanges d'oxyde ferrique et de charbon mis en œuvre gardent un poids invariable dans un courant d'oxygène. L'oxydation du charbon implique donc la présence du chlore.

La chloruration garde ses caractères si elle est faite en présence d'oxygène même en proportion élevée ; ce gaz se retrouve à la sortie, déduction faite de la petite quantité consommée par une oxydation très limitée du chlorure formé.

On ne peut donc retenir que l'action directe du carbone.

Deux réactions sont alors possibles qui donnent respectivement du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone :

$$(1) \qquad 2Fe_2O_3 + 3C + 6Cl_2 \rightleftarrows 2Fe_2Cl_6 + 3CO_2 + Q_1 \text{ cal.}$$

$$(2) \qquad Fe_2O_3 + 3C + 3Cl_2 \rightleftarrows Fe_2Cl_6 + 3CO + Q_2 \text{ cal.}$$

Le gaz carbonique domine de beaucoup pour toutes vitesses de courant gazeux dans les gaz sortants. Mais sa proportion relative diminue si cette vitesse décroît ou si l'excès de charbon croît. Le rapport CO_2/CO en molécule est 16,5 avec une vitesse de 5 cm^3 de chlore par minute, il tombe à 7 pour 125 cm^3. Le domaine de température considéré exclut la formation d'oxyde de carbone par réduction du gaz carbonique. L'oxyde de carbone ne peut provenir que de la réaction (2). La faible proportion de l'oxyde de carbone tient à sa dissociation.

Une oxydation de CO suivant la réaction possible :

$$Fe_2O_3 + 3CO + 3Cl_2 \rightleftarrows Fe_2Cl_6 + 3CO_2 + Q_3 \text{ cal,}$$

n'apparaît pas, la température étant trop basse. Après Venable et Jackson (23), nous avons vérifié que cette réaction est inappréciable au-dessous de 400°.

Le carbone intervient donc directement par action chimique en réduisant l'oxyde et il est probable que le gaz carbonique et l'oxyde de carbone sont formés parallèlement.

CHAPITRE III

ACTION DU CHLORE SUR L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE

L'action du chlore sur l'anhydride tungstique a été très peu étudiée avant ce travail.

A. Riche (25) constate que l'action du chlore sur l'anhydride tungstique donne lieu à la formation d'oxychlorure WO_2Cl_2 ; d'après R. Wasmuth (7), la réaction débute vers 500° et est importante vers 800° ; Kangrö et Jahn (8) indiquent qu'il faut atteindre 700° pour obtenir une réaction sensible.

Nature de la réaction. — Au tungstène hexavalent correspondent deux oxychlorures WO_2Cl_2 et $WOCl_4$, en plus du chlorure WCl_6. L'oxydichlorure est jaune, l'oxytétrachlorure est rouge vif, le chlorure est bleu d'acier. Les trois composés sont facilement volatils, en particulier $WOCl_4$, mais inégalement, ils se séparent nettement par condensation fractionnée. L'oxychlorure WO_2Cl_2 est décomposé partiellement par chauffage, en anhydride tungstique et oxytétrachlorure selon la réaction réversible :

$$2WO_2Cl_2 \rightleftarrows WO_3 + WOCl_4.$$

La chloruration de l'oxyde WO_3 est étudiée ici de 700° à 900°. On utilise le produit « pur » Prolabo traité dans le chlore à 800°. Une série d'essais préliminaires a été faite pour préciser la nature de la réaction.

Seul l'oxydichlorure WO_2Cl_2 apparaît sauf lorsque la vitesse de passage du chlore est suffisamment faible, aux températures les plus élevées ; ce qui donne l'oxytétrachlorure par légère dissociation. Les aiguilles rouges d'oxytétrachlorure sont très faciles à distinguer des écailles jaunes d'oxydichlorure.

L'action du chlore sur l'oxyde tungstique peut donc être représentée comme suit :

$$2WO_3 + 2Cl_2 \rightleftarrows 2WO_2Cl_2 + O_2.$$

La teneur en oxygène des gaz de sortie correspond bien à celle déduite de cette réaction. Les deux nombres seraient notablement différents si une autre réaction intervenait. En effet, la chloruration

d'une molécule d'oxyde tungstique libère 0,5, ou 1, ou 1,5 molécule g. d'oxygène suivant que le corps formé est l'oxydichlorure WO_2Cl_2, l'oxytétrachlorure $WOCl_4$ ou le chlorure WCl_6 (quand la chloruration n'est pas limitée par la réaction inverse).

L'étude de la réaction par la méthode dynamique est possible à condition d'utiliser des vitesses de chlore suffisantes de manière à éviter la dissociation de l'oxydichlorure.

TABLEAU V

Température t	Vitesse du Cl_2 cm³/min.	Oxyde chloruré g./litre Cl_2	Chlore utilisé vol. o/o	WO_2Cl_2 dans les gaz v. o/o
900°	15	0,197	19,	17,3
	24	0,179	17,3	15,9
	34	0,163	15,7	14,6
	51	0,145	14,0	13,1
	65	0,127	12,2	11,6
	94	0,113	10,9	10,3
	117	0,091	8,8	8,45
	135	0,076	7,35	7.1
	170	0,059	5,7	5,55
800°	8	0,590	5,7	5,55
	12	0,570	5,5	5,3
	15	0,528	5,1	4,9
	17	0,500	4,8	4,65
	23	0,443	4,25	4,1
	33	0,402	3,85	3,75
	45	0,332	3,20	3,1
	56	0,235	2,25	
	86	0,216	2,1	
	117	0,167	1,6	
	180	0,129	1,25	
750°	6	0,275	2,65	
	11	0,245	2,35	
	14	0,228	2,2	
	18	0,200	1,93	
	25	0,179	1,75	
	36	0,132	1,27	
	88	0,725	0,70	
	200	0,044	0,425	
700°	7	0,110	1,06	
	11	0,100	0,950	
	15	0,083	0,800	
	19	0,067	0,450	
	23	0,065	0,625	
	86	0,030	0 290	
	205	0,014	0,135	

Remarque. — La dissociation de l'oxydichlorure ne permet pas la détermination de sa densité de vapeur et par suite le poids moléculaire de ce corps est inaccessible directement.

En admettant que l'oxytétrachlorure ne soit pas condensé dans sa vapeur, la constante d'équilibre pour les pressions partielles s'écrit :

$$Kp = \frac{p^2(WO_2Cl_2).pO_2}{p^2(Cl^2)}.$$

Résultats. Ils sont rassemblés dans les tableaux suivants (tableaux V, VI, VII) :

TABLEAU VI

Équilibre.

$t°$	Oxyde chloruré g. par litre de chlore	Chlore utilisé v. o/o	Composition des gaz v. o/o			Kp
			O_2	WO_2Cl_2	Cl_2	
700°	0,14	1,35	0,675	1,35	97,9	$1,3.10^{-6}$
750°	0,31	3	1,5	3	95,5	$1,3.10^{-5}$
800°	0,69	6,5	3,25	6,5	90,25	$1,7.10^{-4}$
900°	2,35	22,0	10	20	70	$8,0.10^{-3}$
1 000°	6,0	58	22,5	45	32,5	$5,0.10^{-1}$

TABLEAU VII

$t°$	Vitesse du chlore cm^3/min.	Oxygène dans les gaz sortants vol. o/o	
		Calculé	Observé
900°	15	10,5	9
»	24	9,35	8,4
»	34	8,5	8,0
»	51	7,4	7,1
»	65	6,5	6,35
»	94	5,7	5,9
»	117	4,5	4,6
»	135	3,5	3,9
»	170	2,9	3,0

Les courbes représentatives sont plus incurvées que dans le cas de l'oxyde ferrique et, par suite, l'extrapolation est moins sûre. L'influence de la température est encore plus marquée que dans le cas de l'oxyde ferrique ; en première approximation, le coefficient

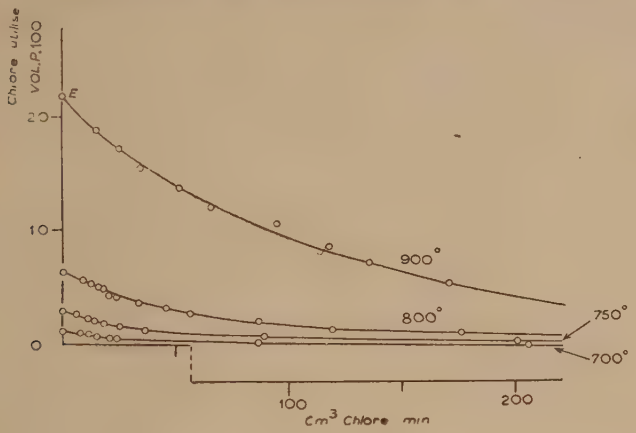

Fig. 10.

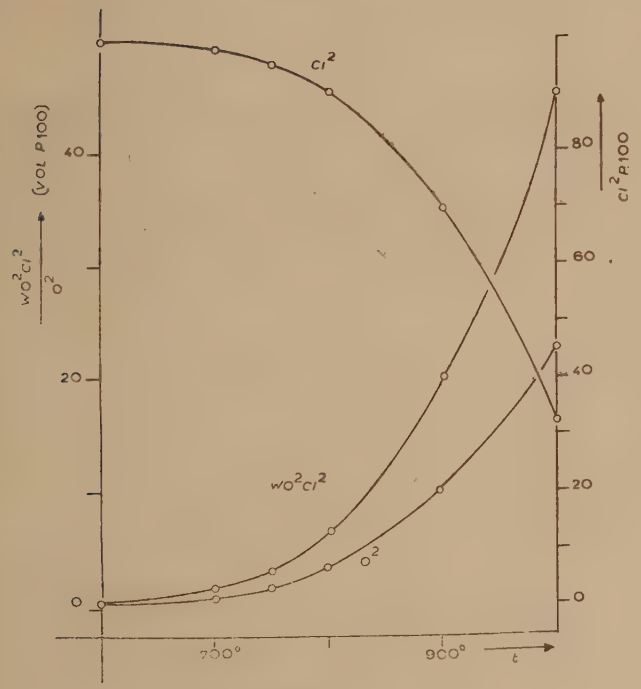

Fig. 11.

d'utilisation du chlore double (fig. 10) par 50° avec W_1O_3 au lieu de 100° avec Fe_2O_3.

Le diagramme (fig. 11) représente les pressions partielles des différents constituants à l'équilibre : chlore, oxygène et oxychlorure de tungstène ; les valeurs à 600° et à 1 000° ont été calculées à partir des valeurs de Log K, déterminées graphiquement sur la courbe représentative $\text{Log } K = f\left(\frac{I}{T}\right)$.

La constante d'équilibre est une fonction linéaire de la température (fig. 12).

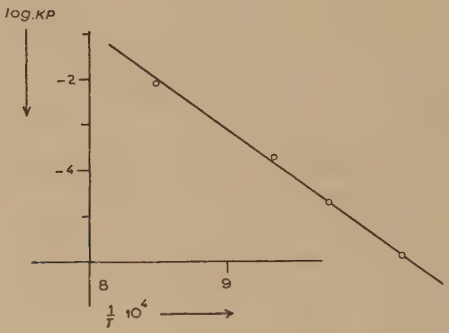

Fig. 12.

A partir des constantes d'équilibre aux différentes températures, on a calculé la chaleur de réaction moyenne : — 100 calories environ.

La réaction inverse de la chloruration n'apparaît nettement dans nos expériences (tableau VI) qu'à 900° aux vitesses, de chlore faible (fig. 13) ; on constate effectivement la présence de fins cristaux d'anhydride tungstique au début de la zone de refroidissement.

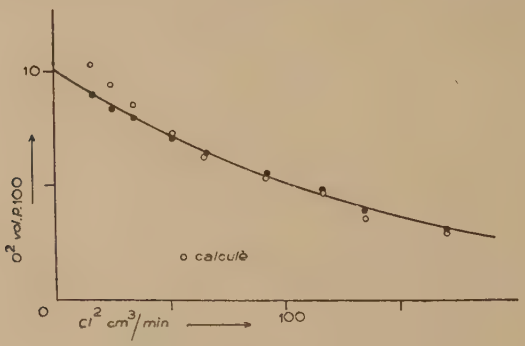

Fig. 13.

CHAPITRE IV

ACTION DU CHLORE SUR QUELQUES OXYDES TRÈS DIFFICILEMENT CHLORURABLES

Une telle étude présente de l'intérêt pour diverses raisons : la résistance à la chloruration, variable d'un oxyde à un autre et la différenciation des chlorures par leur volabilité permet d'envisager un traitement efficace des oxydes impurs et des minerais oxygénés par le chlore pour la séparation de leurs constituants.

La « chloruration fractionnée » peut même être utilisée pour l'analyse quantitative des oxydes. L'opération se réduit à des pesées.

D'autre part cette étude peut apporter des éclaircissements au problème de l'altération des matériaux dans les fabrications faisant intervenir le chlore, réactif ou produit.

Nous avons observé l'action du chlore à des températures ne dépassant pas 1 000° sur la silice, l'alumine et l'oxyde titanique.

Silice. — La silice amorphe (obtenue à partir du silicate de sodium par précipitation chlorhydrique suivie de lavage jusqu'à disparition de l'ion Cl^- et purification dans le chlore à 1 000°) ne subit pas d'attaque.

Cette observation confirme celles d'autres auteurs, Fischer (16), Spitzin (6), Budnikoff (26), bien que ces derniers ne soient pas d'accord sur la température à laquelle la chloruration commence.

Alumine. — La température de début de réaction du chlore sur l'alumine a donné lieu à des résultats divergents comme dans le cas de la silice. Roth (13), Spitzin (6), Wasmuth (7), croient observer le début de la réaction vers 800° ; ce résultat est contesté par Fischer (16), Kangrö et Jahn (8), qui indiquent environ 1 200°, les derniers auteurs se basant en particulier sur la thermodynamique de la réaction (pression de vapeur du chlorure $AlCl_3$ calculée approximativement à partir de l'équation de Nernst : 2.10^{-3} atm. à 1 250°). Selon Fischer (16), il y aurait formation parallèle d'oxychlorure AlOCl.

L'alumine est obtenue à partir d'alun de potassium R. P. par précipitation en milieu ammoniacal suivie de lavage et purification par le chlore vers 900°.

Les résultats obtenus indiquent que la réaction est très faible à 1 000°, mais décelable cependant par pesée. La quantité d'alumine

chlorurable par litre de chlore est seulement de l'ordre de 1 mg. quelle que soit la vitesse du gaz. Pratiquement, elle peut être négligée.

Nos essais ont porté sur 5 litres de chlore avec une vitesse allant de 10 à 150 cm^3 par minute.

Oxyde titanique. — D'après Kangrö et Jahn (8), l'action du chlore serait déjà sensible à 800° : 7 o/o d'oxyde chloruré au lieu de 13,5 à 1000°. Nous partons d'acide titanique hydraté « pur » Prolabo, purifié dans le chlore à 900°.

Nos résultats sont assez éloignés de ceux de Kangrö et Jahn.

La réaction n'est pas appréciable au-dessous de 800° et la marche de la réaction varie considérablement avec la température.

La quantité maxima d'oxyde chlorurable par litre de chlore est respectivement : 0,1 mg., 1,5 mg., 10 mg. à 800°, 900° et 1000°.

En raison de leur résistance parfaite à la chloruration jusqu'à 800° environ, alumine, oxyde titanique et silice peuvent être séparés quantitativement des oxydes relativement faciles à chlorurer qui peuvent s'y trouver, comme l'oxyde ferrique. L'action du chlore à 700° sera très efficace.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail est une contribution à l'étude de la chloruration des oxydes par le chlore.

Il examine plus spécialement le cas de l'oxyde ferrique et celui de l'anhydride tungstique.

La technique utilisée permet toute la précision désirable pour déterminer les conditions d'équilibre de la réaction :

— passage de chlore pur à débit connu sur une quantité connue d'oxyde pur ;

— réception quantitative et mesure du volume gazeux correspondant à la perte de poids de l'oxyde ;

— analyse quantitative des gaz sortants.

La perte de poids de l'oxyde et le volume des gaz sortants permettent de calculer les données utiles : pressions partielles, volume de chlore admis, coefficient d'utilisation du chlore.

Les expériences sont faites à différentes températures, jusqu'à 1000° et pour chaque température, elles utilisent une série de débits ; le débit maximum est de 300 cm^3/min.

Une extrapolation donne les débits à l'équilibre (débit nul).

La chaleur de réaction s'en déduit ainsi que la constante d'équilibre.

1) Chloruration de l'oxyde ferrique

La réaction est rapide dès 700° ; elle donne uniquement du chlorure ferrique et de l'oxygène.

La réaction inverse est lente, l'oxydation du chlorure n'apparaît pas avant 900° et avec un débit inférieur à 20 cm³/min.

Le coefficient d'utilisation du chlore augmente rapidement avec la température : il passe de 3,8 à 32,4 vol. o/o quand la température passe de 700° à 1000°.

Dans le même intervalle de température, la constante d'équilibre pour la réaction :

$$6Cl_2 + Fe_2O_3 \rightleftarrows 4FeCl_3 + 3O_2$$

$$K = \frac{(FeCl_3)_6(O_2)_3}{(Cl_2)_6}$$

angmente de 4.10^{-12} à 1.10^{-4}.

2) Oxyde ferrique et charbon

La chloruration de l'oxyde ferrique change d'allure et de type en présence de charbon ; elle devient exothermique, commence à température beaucoup plus basse (100° seulement si l'oxyde est préparé par voie humide) et sa marche est accélérée.

Le carbone intervient dans la réaction par formation de gaz carbonique et d'oxyde de carbone alors que l'oxygène n'apparaît plus dans les gaz.

3) Chloruration de l'anhydride tungstique

La chloruration donne de l'oxychlorure WO_2Cl_2 et de l'oxygène :

$$2WO_3 + 2Cl_2 \rightleftarrows 2WO_2Cl_2 + 1/2\ O_2.$$

La chloruration est, ici encore bien, plus rapide que l'oxydation de son produit. La réaction inverse n'intervient qu'à partir de 900° et pour des vitesses de chlore inférieures à 25 cm³/min.

La constante d'équilibre $Kp = \frac{(WO_2Cl_2)_2 . 1/2(O_2)}{(Cl_2)}$ passe de 3.10^{-6} à 5.10^{-1}, quand la température s'élève de 700° à 1000°.

Dans le même intervalle de température, le coefficient d'utilisation du chlore passe de 1,3 vol. o/o à 58. Sa variation est donc plus considérable que pour l'oxyde ferrique.

La chaleur de chloruration est de — 100 calories.

4) La silice, l'alumine, l'oxyde titanique résistent parfaitement à la chloruration par le chlore en présence de charbon jusqu'à 800° au moins. En conséquence, ces oxydes peuvent être débarrassés par action du chlore des oxydes facilement chlorurables qui peuvent s'y trouver en mélange : oxyde ferrique notamment.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Davy. — *Ann. Chim. Phys.*, **79** (1811), 17.
(2) Weber. — *Pogg. Ann.*, **112** (1861), 621.
(3) Berthelot. — *Ann. Chim. Phys.*, **15** (1878), 5.
(4) Schulze. — *J. Pr. Chim.*, **21** (1880), 416.
(5) Kangrö et Flugge. — *Z. Elektrochem.*, **35** (1929), 189, 91.
(6) Spitzin. — *Z. Anorg.*, **189** (1930), 337, 66.
(7) Wasmuth. — *Z. Angew. Chem.*, **43** (1930), 98, 101.
(8) Kangrö et Jahn. — *Z. Anorg.*, **210** (1933), 325, 36.
(9) Lebedew. — *Novoe Technol. Protzess. Metall. Croizvodstva*, **5** (1935), 9.
(10) Clews. — *Gas Research Board*, **2** (1940), 96, 104.
(11) Jellinek. — *Z. Anorg.*, **55** (1926), 73, 183.
(12) Hackspill. — *Bull. Soc. Chim.*, **27** (1920), 254.
(13) Roth. — Dipl. Aschen (1926).
(14) Moyano et del Fresno. — *Anal. Soc. Esp. de Pys. y Chim.*, **32** (1934), 128, 35.
(15) von Meyer. — *Ber.*, **21** (1888), 687.
(16) Fischer. — *Z. Anorg.*, **209** (1932), 17, 32.
(17) Pamfilow. — *J. Gen. Chim. USSR.*, **5** (1938), 139.
(18) Wescott. — USAP. 1 552 786 (1922).
(19) Vallet. — *Thèse Paris* (1936).
(20) Olmer. — *Thèse Strasbourg*, 1941.
(21) Stover. — *Canadian J. Research*, 14 B, (1936), 328, 35.
(22) Treadwell. — *Helv. Chim. Acta*, **15** (1932), 1053, 66.
(23) Venable et Jackson. — *J. Am. Chem. Soc.*, **42** (1920), 237.
(24) Lombard. — *Bull. Soc. Chim.*, **39** (1926), 948.
(25) A. Riche. — *Ann. Chim. Phys.*, **50** (1857), 5.
(26) Budnikoff. — *J. Prikl Khim.*, **7** (1936), 1925, 29.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'oxydation du Phosphore par l'eau sous pression.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 novembre 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

J. SARRAILH

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 774, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL N° 832. — 2-1948.